

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-059851

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl. C09J 4/02

C09J 7/02

C09J 11/00

H01B 3/00

(21)Application number : 2002-223297 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM
INC

(22)Date of filing : 31.07.2002 (72)Inventor : IWASAKI TAKESHI
TANABE HIROSUKE
ASHITAKA TETSUO
ADACHI KIMIHIRO

(54) COMPOSITION FOR HEAT CONDUCTIVE, ELECTRIC INSULATIVE
PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE AGENT AND ADHESIVE SHEET USING
SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for use in a flame resistant, heat conductive and electric insulative pressure sensitive adhesive excellent in coatability, a flame resistant, heat conductive and electric insulative pressure sensitive adhesive excellent in heat conductivity and flame resistance, and a flame resistant, heat conductive and electric insulative pressure sensitive adhesive sheet.

SOLUTION: The composition for use in a flame resistant, heat conductive and electric insulative pressure sensitive adhesive contains (a) an alkyl(meth) acrylate monomer having a 1-14C alkyl group, (b) a photopolymerization initiator, and (c) 300-700 pts.mass of heat conductive electric insulative particles, wherein the particles of ≥ 200 pts.mass are flame resistant and contains 0.05-5.0pts.mass of a polymer-based dispersant (d) to the heat conductive electric insulative particles.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

a) An alkyl acrylate monomer which has an alkyl group whose carbon number is 1-14 pieces (meta),

b) A photopolymerization nature initiator,

c) 300 to heat-conduction electric insulation particle 700 mass part is contained, and 200 or more mass parts in these heat-conduction electric insulation particles have fire retardancy,

d) It is a polymers system dispersing agent to heat-conduction electric insulation particles 0.05 to 5.0 mass %

A containing constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives.

[Claim 2]

A fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive which consists of a photopolymerization thing of the constituent for thermally conductive pressure sensitive adhesives according to claim 1.

[Claim 3]

A fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet which has a layer of the fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive according to claim 2.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the constituent for fire-resistant thermal-conductivity pressure sensitive adhesives, a fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive, and a fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art]

High integration and highly efficient-ization of the electrical and electric equipment and electronic equipment follow on progressing by progress of electronic technology which becomes markedly, and in recent years in electronic parts, such as a semiconductor and CPU, and home electronics, such as a plasma display. Since there is a possibility that electronic parts may produce a functional disorder in the rise in heat by the heat which itself generates, the necessity for heat leakage is increasing. Therefore, adhesion according heat measure parts, such as a heat sink, to a joining member or the measure which is fixed mechanically, performs heat leakage and prevents a functional disorder is

taken by electronic parts and home electronics. High fire retardancy is required of this joining member as there being no danger of ignition and the spread of a fire in emergency ignition so much from the field of high thermal conductivity, and safety besides electric insulation.

[0003]

JP,6-88061,A, The adhesive tape which uses the heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive and it containing the heat-conduction electric insulation particles distributed at random by the polymer adjusted into an alkyl group from the alkyl acrylate which has 1-12 carbon atoms (meta), and a copolymerizable polar monomer is indicated. However, it is not indicated by there being no recognition which should give fire retardancy to this use in this invention, either.

[0004]

When the carbon number of an alkyl group blends a thermally conductive filler with JP,10-330692,A to the acrylic copolymer which consists of a monomer which uses as the main ingredients the alkyl acrylate whose number is 2-14 (meta), and a copolymerizable monomer which has a polar group in intramolecular, By blending with intramolecular the reactive surface active agent which has a carbon-carbon double bond of radical polymerization nature, the thermally conductive pressure sensitive adhesive which does not receive restrictions of the kind of heat-conduction bulking agent, and the thermally conductive pressure-sensitive adhesion sheet using this are proposed. However, it is not indicated by this invention not having the recognition which should give fire retardancy to this use, either, either.

[0005]

In JP,11-269438,A, the fire-resistant thermal-conductivity pressure sensitive adhesive which consists of metal hydroxide is indicated to be an acrylic copolymer which serves as alkyl acrylate whose carbon number of an alkyl group is 4-14 pieces (meta) from a copolymerizable polar vinyl monomer. However, in order to satisfy higher thermal conductivity (1.0 or more W/m-K) and the outstanding fire retardancy (UL94-VTM0), When metal hydroxide was added exceeding 180 mass parts to acrylic copolymer 100 mass part, in the case of a UV curing type pressure sensitive adhesive composition, since viscosity rose remarkably, there was a problem to which coating fitness falls.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention persons tried production of the system which increased the addition of metal hydroxide, in order to obtain the fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet which has the high thermal conductivity called for in a commercial scene, and the outstanding fire retardancy according to art given in JP,10-330692,A. However, as a result, since the mobility of the constituent for binders was very scarce, only what cannot do coating was obtained. When what was made sirupy by carrying out the partial polymerization of the constituent for binders in order to give coating fitness blended metal hydroxide exceeding 180 mass parts to acrylic copolymer 100 mass part, its thickening was remarkable and was not able to carry out coating.

[0007]

An object of this invention is to have canceled the fault of the above conventional technologies, namely, to provide the constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives which is excellent in coating fitness, the fire-

resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive which is excellent in thermal conductivity or fire retardancy, and a fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

This invention persons to alkyl acrylate which has an alkyl group whose carbon number is 1-14 pieces (meta) by making it a constituent which blended a photopolymerization initiator, fire-resistant heat-conduction electric insulation particles, and a specific dispersing agent as a result of examination, [wholeheartedly] It finds out that a constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives which is excellent in coating fitness is obtained, and came to complete this invention.

[0009]

Namely, this invention,

- a) An alkyl acrylate monomer which has an alkyl group whose carbon number is 1-14 pieces (meta),
- b) Photopolymerization nature initiator,
- c) 300 to heat-conduction electric insulation particle 700 mass part is contained, and 200 or more mass parts in these heat-conduction electric insulation particles have fire retardancy,
- d) It is a polymers system dispersing agent to heat-conduction electric insulation particles, 0.05 to 5.0 mass %

A containing constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives is provided. A fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive excellent in thermal conductivity, electric insulation, and fire retardancy which use it, and a fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet which has the pressure sensitive adhesive layer are provided.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

In the constituent of this invention, as an alkyl acrylate monomer which has an alkyl group whose carbon number of a ingredient is 1-14 pieces (meta), Methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, butyl acrylate, Isobutyl acrylate, acrylic acid isoamyl, acrylic acid hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid octyl, acrylic acid isooctyl, Although acrylic acid isononyl, acrylic acid isodecyl, acrylic acid lauryl, Etah Kurile acid methyl, butyl methacrylate, methacrylic acid hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, methacrylic acid isodecyl, lauryl methacrylate, etc. are mentioned, It is not limited to this. these -- 70 to 100 in monomeric mixture mass % -- it is preferably used at a rate of 90 - 99 mass %. (Meta) An initial adhesive property etc. fall that the quantity of alkyl acrylate is less than 70 mass %.

[0011]

(Copolymeric monomer which has a polar group in intramolecular)

The copolymeric monomer which has a polar group in intramolecular may be added to the constituent for heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives of this invention. Copolymerization of this copolymeric monomer can be carried out to the above-mentioned (meta) alkyl acrylate monomer, it can generate an acrylic copolymer, and can improve cohesive force and adhesive strength. Although not limited in particular,

as an example Acrylic acid, itaconic acid, (Anhydrous) Maleic acid, fumaric acid (anhydrous), the acrylate of KAPURORAKUTAN denaturation (meta), Acid radical content monomers, such as an acrylic acid dimer, acrylamide (meta), Substitution acrylamide, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcaprolactam, (Meta) Nitrogen content monomers, such as acryloyl morpholine and acrylamide (meta), Although hydroxyl group content monomers, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, and 4-hydroxybutyl (meta) acrylate, etc. are mentioned, it is not limited to this. these copolymeric monomer -- 30 to 0.5 mass [of a total monomer] % -- it is preferably used at a rate of 10 - 1 mass %. If 30 mass % is exceeded, an initial adhesive property will fall.

[0012]

(Photopolymerization initiator)

In the constituent of this invention, as a photopolymerization initiator of b ingredient, Benzoin ether, such as benzoin methyl ether and benzoin ethyl ether, Substitution acetophenones, such as a 2,2-diethoxyacetophenone and a 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone. Publicly known things, such as substitution-alpha-ketols, such as 2-methyl-2-hydroxypropionophenone, benzyl ketals, acyl phosphine oxide, benzoin, and benzophenones, are mentioned. If the photopolymerization initiator which has two or more cleaving points in intramolecular, for example, screw acyl phosphine oxide, and a bismaleimide derivative are used, since it will be easy to enlarge the molecular weight of a photopolymerization thing, it is desirable.

[0013]

Although the amount of these photopolymerization initiators used is based also on the wavelength of a kind or a light source, it uses at a rate of 0.1 to 1 mass part preferably 0.01 to 3 mass part to monomer 100 mass part. If less than 0.01 mass parts, an unreacted monomer remains. If more than three mass parts, the molecular weight of the photopolymerization thing to generate by photopolymerization will fall, and the shortage of cohesive force of a pressure sensitive adhesive will be caused. When there are many loadings of the thermally conductive electric insulation particles mentioned later, concomitant use of two or more sorts of photopolymerization initiators is preferred.

[0014]

(Thermally conductive electric insulation particles)

In the constituent of this invention, as thermally conductive electric insulation particles of c ingredient, Thermal conductivity is high, and if it is a bulking agent which is insulation electrically, it will not be limited in particular, but at least one sort chosen from the group of the metal which coated a metallic oxide, metal nitride, silicon carbide, metal hydroxide, and resin, for example can be mentioned.

[0015]

Especially as this metallic oxide, although not limited, metal hydroxide, such as metal nitrides, such as metallic oxides, such as an aluminum oxide, titanium oxide, magnesium oxide, and aluminium nitride, silicon nitride, aluminium hydroxide, and magnesium hydroxide, etc. are mentioned, for example.

[0016]

(Content of heat-conduction electric insulation particles)

The heat-conduction electric insulation particles which are c ingredients used by this invention are 300 to 500 mass parts preferably 300 to 700 mass part to monomer 100

mass part. High thermal conductivity cannot be demonstrated as heat-conduction electric insulation particles are less than 300 mass parts. Since the pliability of a pressure sensitive adhesive sheet will be spoiled if 700 mass parts are exceeded, and the flattery nature to a rugged surface falls, thermal conduction efficiency falls.

[0017]

Although the mean particle diameter in particular of the heat-conduction electric insulation particles of c ingredient used by this invention is not limited, 0.5-70 micrometers is desirable still more preferred, and it is 1-30 micrometers. What kind of shape, such as a globular shape, a needle, and the shape of a flake, may be sufficient as shape? Heat-conduction electric insulation particles may be used combining two or more sorts of particles from which one sort or a compound kind and mean particle diameter, and shape differ. Surface treatments, such as coupling processing, stearin processing, resin coating processing, and silica coating treatment, may be suitably carried out to a particle surface if needed.

[0018]

Fire-resistant heat-conduction electric insulation particles are used 200 or more mass parts in C ingredient used by this invention. Especially as fire-resistant heat-conduction electric insulation particles, although not limited, metal hydroxide is mentioned, for example. Aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, etc. are mentioned as metal hydroxide. In less than 200 mass parts, the fire retardancy which attains VTM-0 of UL-94 only now cannot be demonstrated.

[0019]

When using together fire-resistant heat-conduction electric insulation particles with the heat-conduction electric insulation particles which do not have fire retardancy, the thing smaller than the mean particle diameter of the particles which do not have fire retardancy of the mean particle diameter of the particles which have fire retardancy is preferred. Preferably, mean particle diameter is 10 micrometers or less. When the mean particle diameter of the particles which have fire retardancy is small and it is the same addition, since it distributes uniformly to a whole increase and pressure sensitive adhesive sheet of surface area, fire retardancy improves. Fire-resistant heat-conduction electric insulation particles may be used combining two or more sorts of particles from which one sort or a compound kind and mean particle diameter, and shape differ.

[0020]

(Polymers system dispersing agent)

The polymers system dispersing agents which are d ingredient of this invention are amphiphilic polymers which have the function of a surface-active agent and the characteristic of polymers of having a main chain and a hydrophilic group for the hydrophobic group which made the hydrocarbon chain the subject in a side chain. Since the dispersibility at the time of blending heat-conduction electric insulation particles with a monomer will be improved and moderate mobility will be further revealed in loadings given in this invention if the dispersing agent of a polymers system is used, good coating fitness can be given without using techniques, such as syrup-izing.

As for the weight average molecular weight of the polymers system dispersing agent used, it is preferred that it is 500-20,000, and it is still more preferred that it is 1000-10,000.

[0021]

As what is used for a polymers system dispersing agent, there are a natural system and a constructional system and it is classified into an anionic system, a cation system, and the Nonion system like a common surface-active agent. Styrene maleic anhydride copolymer, olefin maleic anhydride copolymer, The formalin condensate of a naphthalene sulfonate, sodium polyacrylate, A polyacrylamide partial hydrolysate, acrylamide sodium acrylate copolymer, (Meta) An acrylate acrylic-acid-copolymerization thing, sodium alginate, The anionic system of the amide amine salt of polyester acid, the amine salt of polyether phosphoric ester, etc., Polyethyleneimine, polyvinyl imidazoline, amino alkyl (meta) acrylate acrylamide copolymer, Nonion systems, such as cation systems, such as a polyacrylamide MANNIHHI denaturation thing and chitosan, polyvinyl alcohol, a polyoxyethylene ether ester copolymer, polyacrylamide, acrylate vinyl-pyrrolidone copolymer, starch, are mentioned.

[0022]

Although selection and loadings of a polymers system dispersing agent are suitably chosen by the kind of heat-conduction electric insulation particles of c ingredient, shape, loadings, etc., The loadings of a polymers system dispersing agent are preferably used at a rate of 0.1 - 2.0 mass % in 0.05 - 5.0 mass % to heat-conduction electric insulation particle 100 mass part of c ingredient. Dispersibility with a polymers system dispersing agent sufficient by less than 0.05 mass % is not acquired. If 5.0 mass % is exceeded, heat resistance will be checked and the adhesive property under an elevated temperature will fall easily.

[0023]

In adjustment of the constituent for heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives of this invention, after blending the dispersing agent of d ingredient with the monomer component containing a ingredient and making it dissolve in it enough, it is preferred to blend c ingredient, in addition to blend an ingredient one by one. If d is dissolved in a and c is preferably agitated after combination for 1 to 8 hours, a polymers system dispersing agent and particles will reach an adsorption equilibrium.

[0024]

(Other additive agents)

In this constituent, since the cohesiveness and shear strength of a pressure sensitive adhesive sheet are made to increase, a cross linking agent can be added. It may add within limits which furthermore do not bar photopolymerization according various publicly known additive agents, such as paints, a bulking agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a tackifier, to the exposure of ultraviolet rays etc. as occasion demands.

[0025]

(Cross linking agent)

As a cross linking agent, when there are polyfunctional (meta) acrylate in which a ingredient and copolymerization are possible, and a copolymeric monomer which has polar groups, such as a carboxyl group and a hydroxyl group, in intramolecular, the cross linking agent which has a functional group reacted to this can be used. Since the aging process becomes unnecessary, the bridge construction by copolymerization with copolymerizable polyfunctional (meta) acrylate since a pressure sensitive adhesive sheet is created using photopolymerization method in this invention is preferred. When using the cross linking agent which has a functional group reacted to a polar group, 8 hours

before carrying out coating of the constituent, it blends 4 hours ago preferably.

[0026]

As copolymerizable polyfunctional (meta) acrylate, There is polyfunctional (meta) acrylate, such as TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, 1, 2-ethylene glycol di(metha)acrylate, and 1,6-hexanediol di(metha)acrylate. To the cross linking agent which has a functional group reacted to a polar group. Tolylene diisocyanate, trimethylolpropane tolylene diisocyanate, Polyfunctional isocyanate cross-linking agents, such as diphenylmethane tri-isocyanate, Epoxy cross-linking agents, such as polyethylene glycol diglycidyl ether, diglycidyl ether, and trimethylolpropane triglycidyl ether, a melamine resin system cross linking agent, an amino resin system cross linking agent, a peroxide system cross linking agent, a carbodiimide cross-linking agent, etc. are mentioned.

[0027]

(Tackifier)

In the above-mentioned acrylic copolymer used for the adhesive layer used by this invention, a tackifier may be added if needed. As a tackifier, terpene series resin, terpene phenol resin, rosin system resin, petroleum system resin, coumarone-indene resin, phenol system resin, etc. are mentioned. Since a pressure sensitive adhesive sheet is created using photopolymerization method in this invention, in order to prevent the polymerization inhibition by the double bond in a tackifier, a double bond uses the tackifier which cannot cause inhibition easily few. For example, the rosin ester disproportioned highly, the rosin ester which carried out hydrogenation highly and lessened the double bond, coumarone-indene resin, terpene phenol resin, the acrylic resin that does not have a double bond part in a molecular skeleton, saturated-fat fellows resin, etc. are mentioned.

[0028]

In this invention, the above-mentioned constituent is irradiated with ultraviolet rays, radiation, etc., and it is considered as a photopolymerization thing. The exposure of ultraviolet rays is performed, where it carried out in atmosphere without the oxygen replaced with inactive gas, such as nitrogen gas, or air is intercepted by covering by diactinism films, such as polyethylene terephthalate. Although the wavelength range is the electromagnetic radiation which is 180-460 nm, the electromagnetic radiation of long wavelength or short wavelength may be used for ultraviolet rays from this. Usual irradiation equipment, such as a mercury arc, a carbon arc, a low-pressure mercury lamp, inside and a high-pressure mercury lamp, a microwave excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, a fluorescence chemical lamp, and a black light lamp, is used for the source of ultraviolet rays. Although the intensity of ultraviolet rays can be suitably set up by adjustment of the distance to the kind and irradiation object of a photopolymerization initiator to be used, or voltage, it is usually desirable $0.1 - 100 \text{ mW/cm}^2$ and to use the ultraviolet rays of $0.3 - 20 \text{ mW/cm}^2$ preferably at irradiated dignity. Although it irradiates with the exposure of ultraviolet rays from one side or the both sides of irradiated dignity, since thermally conductive particles are blended, it is preferred to glare from fields, such as productivity, to both sides. As radiation, it is an activity energy line, and an ionizing radiation like alpha rays, a beta ray, a gamma ray, a neutron beam, and an acceleration electron beam is used, and about 1-10 Mrad of a dose is preferred. Ultraviolet rays and radiation may be used together. The molecular weight of the mixture of the

photopolymerization thing to generate after photopolymerization and resin of d ingredient is 800,000 or more preferably 500,000 or more in the weight average molecular weight (polystyrene conversion) measured by a gel permeation chromatograph (GPC). Cohesiveness falls [a molecular weight] by less than 500,000.

[0029]

[0030]

(A coating method and thickness)

It has a pressure-sensitive adhesive property by a normal state, and, as for this invention, thermal conductivity, fire retardancy, etc. use as a good acrylic heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet the photopolymerization thing formed in this way. The pressure sensitive adhesive sheet of this invention applies the aforementioned constituent on a peeling liner, irradiates with ultraviolet rays or radiation, and can manufacture them by forming the heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet which consists of a photopolymerization thing. In order to form a pressure sensitive adhesive sheet, it carries out by the method of applying a constituent to the film made from polyethylene terephthalate (separator) etc. which carried out exfoliation processing by roll coater, a die coater, etc. The thickness of a pressure sensitive adhesive sheet is 0.5-2 mm preferably 0.1 mm - 5 mm. Films, such as polyethylene terephthalate and polyimide, can also be used for the pressure sensitive adhesive sheet of this invention as a base material.

[0031]

As for the 90-degree peel adhesive strength of the adhesive layer used for this invention, it is preferred that it is more than 0.5N/25mm. When wearing where load is applied to the joining interface of electronic parts, such as CPU, a heat sink, etc. in a shear direction or the cleavage direction, for example as it is less than [0.5N/25mm] is carried out, peeling occurs in temporality. In such a case, heat conduction from heating elements, such as CPU, to a sheet sink is checked.

[0032]

(Thermal conductivity and fire retardancy)

The thermal conductivity of the heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet of this invention is 1.5 W/m-K preferably 1 or more W/m-K in order to make the divergence of heat reveal enough. UL94VTM-0 from the field where fire retardancy eliminates the danger of ignition and the spread of a fire It is preferred that it is satisfied.

[0033]

(Use)

The heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet of this invention can be used for the use which carries out adhesion fixing of heating elements, such as electronic parts, such as a semiconductor and CPU, and a plasma display panel, and radiating parts, such as a heat sink made from aluminum, and a heat pipe.

[0034]

[Example]

Although an example is described concretely below, the invention in this application is not limited to these examples.

[0035]

(Example 1)

[Adjustment of the constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives]

As opposed to 2-ethylhexyl acrylate 97 mass part and acrylic acid 3 mass part, After carrying out 3.0 mass-part (it is 1.0 mass % to particles) addition and agitating a polymers system dispersing agent [product made by BYK180:big KEMI], Aluminium hydroxide [Showa Denko K.K. make and HAIJI light H-32] 300 mass part was added as heat-conduction electric insulation particles which have fire retardancy, and it agitated for 1 hour. To this, photopolymerization initiator IRGACURE 2020 [tiba speciality chemical company make] 0.3 mass part, It stirred enough and the constituent was adjusted until it added trimethylolpropane triacrylate 0.05 mass part and antioxidant IRUGA NOx 1010 [tiba speciality chemical company make] 1.0 mass part and became uniform.

[0036]

[Creation of a fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet]

Coating is carried out so that the thickness after hardening this constituent after defoaming processing to polyester film with a thickness of 75 micrometers which carried out silicone releasing treatment may be set to 1 mm, After covering with polyester film with a thickness of 38 micrometers which carried out silicone releasing treatment, With the fluorescence chemical lamp of 20W, the irradiation intensity in the irradiated plane irradiated with the ultraviolet rays of 1.0 mW/cm^2 for 5 minutes, respectively, it was made to polymerize in the state of a pressure sensitive adhesive sheet, and the fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet was obtained from the both sides of the coating surface.

[0037]

(Example 2)

Heat-conduction electric insulation particles Aluminium hydroxide [Sumitomo Chemical Co., Ltd. make C-308] 400 mass part, The constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives and the fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet were created like Example 1 except having changed the addition of the polymers system dispersing agent [BYK180] into 1.0 mass parts (it is 0.25 mass % to particles).

[0038]

(Example 3)

The constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives and the fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet were created like Example 1 except having changed the polymers system dispersing agent into DA234 [Kusumoto Chemicals 2.0] mass part (it is 0.67 mass % to particles).

[0039]

(Example 4)

Heat-conduction electric insulation particles Aluminium hydroxide [Showa Denko K.K. make H-32] 200 mass part, Except having changed aluminum oxide [Showa Denko K.K. make A-12] 250 mass part and the polymers system dispersing agent [BYK180] into 6.8 mass parts (it is 1.5 mass % to particles), The constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives and the fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet were produced like

Example 1.

[0040]

(Comparative example 1)

As opposed to acrylic acid isooctyl 75 mass part, butyl acrylate 15 mass part, and acrylic acid 10 mass part, Irradiate with the mixture which added DAROKYUA 1173 [tiba speciality chemical company make] 0.1 mass part as a photopolymerization initiator at the room temperature in a nitrogen atmosphere, and it irradiates with ultraviolet rays with the blacklight fluorescent lamp of 20W, The partial polymer (viscosity 5000 mPa-s) containing four mass parts of acrylic copolymers of the weight average molecular weight 800,000 and acid value 77.9 mgKOH/g was obtained. It stirred to this enough and the constituent was adjusted to it until it added aluminium hydroxide [Showa Denko K.K. make and HAIJI light H-32] 300 mass part and reactive surface active agent [Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make and RN-20] 0.1 mass part as fire-resistant heat-conduction electric insulation particles and became uniform. However, the obtained constituent had the remarkable viscosity rise and was not able to carry out coating.

[0041]

(Comparative example 2)

The premix process of the comparative example 1 was skipped and the constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives was adjusted like the comparative example 1 except having added reactive surface active agent [Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make and RN-20] 2.0 mass part. However, since this constituent was illiquid, it was not able to carry out coating.

[0042]

The evaluation result of the coating nature of the constituent obtained by Examples 1-4 and the comparative examples 1 and 2 and the thermal conductivity of a pressure sensitive adhesive sheet, adhesive strength, a volume specific resistance value, fire retardancy, and a mounting test was described in Table 1.

[0043]

[Coating nature]

After ending defoaming processing and neglecting the adjusted constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives for 1 hour, workability was evaluated, when carrying out coating so that the thickness after hardening to polyester film with a thickness of 75 micrometers which carried out silicone releasing treatment may be set to 1 mm.

[0044]

Valuation basis O: Good and x:coating are improper.

[0045]

[Thermal conductivity]

The sheet sample which removed the polyester film which carried out silicone releasing treatment was cut in size of 5 cm x 15 cm, it laminated until thickness was set to about 2 cm, and it was considered as the specimen. By 23 ± 2 °C ambient temperature, it measured using quick thermal conductivity meter QTM500 (made by Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.).

[0046]

[Adhesive strength]

2-kg roller 1 round-trip application-of-pressure pasting of the sheet sample (25 mm x 100

mm) which backed one adhesive face with 50-micrometer-thick aluminum foil was carried out at the aluminum board, exfoliation speed 300 mm/min tore off after 1-hour neglect and in the direction of 90 degree at the room temperature, and adhesive strength was measured.

[0047]

[Fire retardancy]

According to UL (UL94 "the combustion test method of the plastic material for parts of apparatus"), it judged by doing an inflammability test. "VTM-0" and "VTM-1" are standards which show the following combustion grades.

[0048]

The sample of film state is held to cylindrical, the approaching flame for 3 seconds is performed twice per each sample to 1-set the sample of five sheets, and class sorting is carried out as following by the existence of penetration by the sum total of the burning time in that case, extent of combustion, and heat. VTM-0 VTM-1 It means being hard to burn.

[0049]

Combustion class judging standard VTM-1 VTM-0

The lingering flame burning time of each sample -----<= 30 seconds <= 10 seconds

The burning-time sum total of the sample of five sheets ----- <= 250 seconds <= 50 seconds

Lingering-flame-time + flameless combustion time after the 2nd approaching flame -- <= 60 seconds <= 30 seconds

the existence of ignition to the cotton by a dropping thing ----- Nothing Nothing

the lingering flame to a clamp, or the existence of flameless combustion -- Nothing

Nothing

[0050]

[Volume specific resistance value]

Superinsulation / very small ammeter It measured by TR8601 (made by Takeda Riken).

Measurement temperature was 30 ** and measurement voltage was made into 500 V.60 seconds.

[0051]

[Mounting test]

25 mm x 25 mm of fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheets are inserted between CPU and an aluminum heat sink 100 g in weight, It pushed against CPU, having put the fixed pressure, it installed perpendicularly so that the load of an aluminum heat sink might be applied to the shear direction of a heat-conduction pressure sensitive adhesive sheet, and the voltage of 7.0V was impressed to CPU. The mounting state of the aluminum heat sink was checked 24 hours afterward.

[0052]

Valuation basis

O : -- peeling nothing -- separate **:50% and x:aluminum heat sink is omitted

[0053]

The constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives obtained in Examples 1-4 was excellent in coating nature. The fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet which uses this constituent showed high thermal conductivity, the outstanding fire retardancy, adhesive

strength, and electric insulation. Since the adhesive strength of an adhesive layer was enough, peeling did not arise in the mounting test.

[0054]

[Table 1]

表 1.

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
塗工性	—	○	○	○	○	×	×
熱伝導率	W/m・K	1.2	1.8	1.2	1.6	—	—
難燃性(UL-94)	—	VTMO相当	VTMO相当	VTMO相当	VTMO相当	—	—
接着力	N/25mm	6	3	6	6	—	—
体積固有抵抗値	Ωcm	3×10^{14}	3×10^{14}	3×10^{14}	3×10^{14}	—	—
実装試験	—	○	○	○	○	—	—

[0055]

On the other hand, in a comparative example, since the coating nature of a constituent was inferior, an evaluation sample was not able to be created.

[0056]

[Effect of the Invention]

The constituent for fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesives of this invention, Since it has high thermal conductivity, and the outstanding fire retardancy and electric insulation, and sufficient adhesive property when it excels in coating nature and is processed into a pressure sensitive adhesive sheet, It is useful although the suitable fire-resistant heat-conduction electric insulation pressure sensitive adhesive sheet for junction of the heating element of home electronics, such as electronic parts and a plasma display, and radiators, such as a heat sink and a heat pipe, is created.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59851

(P2004-59851A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)	
C09J	4/02	C09J	4/02	4J004
C09J	7/02	C09J	7/02	4J040
C09J	11/00	C09J	11/00	5G303
H01B	3/00	H01B	3/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)				
(21) 出願番号	特願2002-223297 (P2002-223297)		(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成14年7月31日 (2002.7.31)			大日本インキ化学工業株式会社
				東京都板橋区坂下3丁目35番58号
			(74) 代理人	100088764
				弁理士 高橋 勝利
			(72) 発明者	岩崎 剛
				埼玉県さいたま市天沼町2-769
			(72) 発明者	田辺 弘介
				埼玉県さいたま市上落合3-1-28
			(72) 発明者	芦高 哲生
				埼玉県北足立郡伊奈町寿1-32
			(72) 発明者	安達 公浩
				埼玉県上尾市五番町9-12
			Fターム(参考)	4J004 AA01 AA02 AA18 AB07 DB01
				FA05 FA08
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物、およびこれを用いた粘着シート

(57) 【要約】

【課題】塗工適性に優れた難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物、及び熱伝導性や難燃性に優れた難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤および難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを提供する。

【解決手段】

a) 炭素数が1～14個のアルキル基を有する(メタ)アルキルアクリレート単量体と、
 b) 光重合性開始剤と、c) 熱伝導電気絶縁粒子300～700質量部を含有し、かつ該熱伝導電気絶縁粒子のうち200質量部以上が難燃性を有し、d) 高分子系分散剤を、熱伝導電気絶縁粒子に対して0.05～5.0質量%を含有することを特徴とする難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 炭素数が1～14個のアルキル基を有する(メタ)アルキルアクリレート単量体と、
b) 光重合性開始剤と、
c) 熱伝導電気絶縁粒子300～700質量部を含有し、かつ該熱伝導電気絶縁粒子のうち200質量部以上が難燃性を有し、
d) 高分子系分散剤を、熱伝導電気絶縁粒子に対して0.05～5.0質量%を含有することを特徴とする難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の熱伝導性感圧接着剤用組成物の光重合物からなる難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤。 10

【請求項3】

請求項2記載の難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤の層を有する難燃性熱伝導電気絶縁粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は難燃性熱伝導性感圧接着剤用組成物、難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤及び難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートに関する。

【0002】

【従来技術】

近年、エレクトロニクス技術の格段なる進歩により電気、電子機器の高集積化・高性能化が進むに伴い、半導体やCPU等の電子部品や、プラスチックディスプレイ等の家電製品では、それ自身が発生する熱による温度上昇で電子部品が機能障害を生じる恐れがあることから、熱放散の必要性が高まっている。そのため電子部品や家電製品には、ヒートシンク等の熱対策部品を接合部材による接着、又は機械的に固定して熱放散を行い、機能障害を予防する対策が講じられている。この接合部材には、高い熱伝導性と電気絶縁性の他、安全性の面から万一の発火にたいして着火・延焼の危険性が無いように高い難燃性が要求される。

【0003】

特開平6-88061号公報は、アルキル基中に1～12個の炭素原子を有する(メタ)アルキルアクリレートと共重合可能な極性モノマーから調整されるポリマーにランダムに分散された熱伝導電気絶縁粒子を含有する熱伝導電気絶縁感圧接着剤及びそれを使用した接着テープが記載されている。しかし、該発明には、本用途に対して難燃性を付与すべき認識がなく、記載もされていない。

【0004】

特開平10-330692号公報には、アルキル基の炭素数が2～14個である(メタ)アルキルアクリレートを主成分とする単量体と分子内に極性基を有する共重合可能な単量体からなるアクリル系共重合体に対して熱伝導性充填剤を配合する際に、分子内にラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有する反応性界面活性剤を配合することにより、熱伝導充填剤の種類の制約を受けることのない熱伝導性感圧接着剤と、これを用いた熱伝導性感圧接着シートを提案している。しかしながら、該発明も本用途に対して難燃性を付与すべき認識がなく、記載もされていない。

【0005】

特開平11-269438号公報には、アルキル基の炭素数が4～14個である(メタ)アルキルアクリレートと共重合可能な極性ビニルモノマーからなるアクリル系共重合体と、金属水酸化物からなる難燃性熱伝導性感圧接着剤が記載されている。しかしながら、より高い熱伝導性(1.0W/m・K以上)と優れた難燃性(UL94-VTMO)を満足するために、金属水酸化物をアクリル系共重合体100質量部に対して180質量部を越えて添加すると、UV硬化型の感圧接着剤組成物の場合は粘度が著しく上昇するため、塗 50

工適性が低下する問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、特開平10-380692号公報記載の技術に従い、市場で求められる高い熱伝導性と優れた難燃性を有する難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを得るために、金属水酸化物の添加量を増やした系の作製を試みた。しかしその結果、粘着剤用組成物の流動性が非常に乏しいため、塗工ができないものしか得られなかった。また、塗工適性を付与するために粘着剤用組成物を部分重合する事によりシロップ状にしたものは、金属水酸化物をアクリル系共重合体100質量部に対して180質量部を越えて配合した際には増粘が著しく、塗工する事ができなかった。

10

【0007】

本発明は、上記のような従来技術の欠点を解消した、すなわち塗工適性に優れた難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物、及び熱伝導性や難燃性に優れた難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤および難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、炭素数が1～14個のアルキル基を有する(メタ)アルキルアクリレートに対して、光重合開始剤、難燃性熱伝導電気絶縁粒子、特定の分散剤を配合した組成物にすることにより、塗工適性に優れた難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0009】

すなわち本発明は、

a) 炭素数が1～14個のアルキル基を有する(メタ)アルキルアクリレート単量体と、
b) 光重合性開始剤と、
c) 熱伝導電気絶縁粒子300～700質量部を含有し、かつ該熱伝導電気絶縁粒子のうち200質量部以上が難燃性を有し、
d) 高分子系分散剤を、熱伝導電気絶縁粒子に対して0.05～5.0質量%、を含有することを特徴とする、難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物を提供する。さらに、それを使用した熱伝導率、電気絶縁性および難燃性に優れた難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤、及びその感圧接着剤層を有する難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを提供する。

30

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物において、a)成分の炭素数が1～14個のアルキル基を有する(メタ)アルキルアクリレート単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、エタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらは単量体混合物中70～100質量%、好ましくは90～99質量%の割合で用いられる。(メタ)アルキルアクリレートの量が70質量%未満であると、初期接着性などが低下する。

40

【0011】

(分子内に極性基を有する共重合性単量体)

本発明の熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物に、分子内に極性基を有する共重合性単量体を加えてもよい。この共重合性単量体は、上記(メタ)アルキルアクリレート単量体と共重合してアクリル共重合体を生成して凝集力や接着力を向上することができる。特に限定されるものではないが、例として、アクリル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸、(無

50

水) フマル酸、カプロラクタン変性の(メタ)アクリレート、アクリル酸ダイマー等の酸基含有単量体、(メタ)アクリルアミド、置換アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、(メタ)アクリロイルモルフォリン、(メタ)アクリルアミド等の窒素含有単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体などが挙げられるがこれに限定されるものではない。これら共重合性単量体は、全単量体の30~0.5質量%、好ましくは10~1質量%の割合で用いられる。30質量%を越えると、初期接着性が低下する。

【0012】

(光重合開始剤)

本発明の組成物において、b)成分の光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルなどのベンゾインエーテル類、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの置換アセトフェノン類、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換- α -ケトール類、ベンジルケタール類、アシルフォスフィンオキサイド類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類など公知のものが挙げられる。また、分子内に開裂点が2つ以上ある光重合開始剤、例えば、ビスアシルフォスフィンオキサイド類、ビスマレイミド誘導体を用いると、光重合物の分子量を大きくしやすいので好ましい。

【0013】

これらの光重合開始剤の使用量は種類や光源の波長にもよるが、単量体100質量部に対して、0.01~3質量部、好ましくは0.1~1質量部の割合で用いる。0.01質量部より少ないと、未反応の単量体が残存する。また、3質量部より多いと、光重合によって生成する光重合物の分子量が低下して感圧接着剤の凝集力不足を招く。また、後述する熱伝導性電気絶縁粒子の配合量が多い場合は、2種以上の光重合開始剤の併用が好ましい。

【0014】

(熱伝導性電気絶縁粒子)

本発明の組成物において、c)成分の熱伝導性電気絶縁性粒子としては、熱伝導性が高く、電気的に絶縁性である充填剤であれば、特に限定されないが、例えば金属酸化物、金属窒化物、炭化珪素、金属水酸化物、樹脂をコーティングした金属の群から選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。

【0015】

かかる金属酸化物としては、特に限定されないが、例えば酸化アルミニウムや酸化チタン、酸化マグネシウムなどの金属酸化物、窒化アルミニウムなどの金属窒化物、窒化珪素、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物などが挙げられる。

【0016】

(熱伝導電気絶縁粒子の含有量)

本発明で使用するc)成分である熱伝導電気絶縁粒子は、単量体100質量部に対して300~700質量部、好ましくは300~500質量部である。熱伝導電気絶縁粒子が300質量部未満であると、高い熱伝導性が発揮できない。700質量部を越えると、粘着シートの柔軟性が損なわれるので、凹凸面への追従性が低下するため熱伝導効率が低下する。

【0017】

本発明で使用するc)成分の熱伝導電気絶縁粒子の平均粒径は、特に限定されないが、0.5~70 μ mが好ましく、更に好ましくは1~30 μ mである。形状は、球状、針状、フレーク状などいかなる形状でもよい。熱伝導電気絶縁粒子は、1種又は化合物種類や平均粒径、形状が異なる2種以上の粒子を組み合わせ使用してもよい。また、粒子表面には必要に応じてカップリング処理、ステアリン処理、樹脂被覆処理、シリカ被覆処理などの表面処理を適宜行っても良い。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明で使用するC)成分のうち200質量部以上は難燃性熱伝導電気絶縁粒子を使用する。難燃性熱伝導電気絶縁粒子としては、特に限定されないが、例えば金属水酸化物が挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。200質量部未満では、これのみでUL-94のVTM-0を達成する難燃性が発揮できない。

【0019】

難燃性熱伝導電気絶縁粒子を、難燃性を有さない熱伝導電気絶縁粒子と併用する場合は、難燃性を有する粒子の平均粒径は難燃性を有さない粒子の平均粒径より小さいものが好ましい。好ましくは、平均粒径は10 μ m以下である。難燃性を有する粒子の平均粒径が小さいと、同一添加量の場合、表面積の増加や粘着シート全体に均一に分散するので難燃性が向上する。また、難燃性熱伝導電気絶縁粒子は、1種又は化合物種類や平均粒径、形状が異なる2種以上の粒子を組み合わせ使用してもよい。

【0020】

(高分子系分散剤)

本発明のd)成分である高分子系分散剤は、炭化水素鎖を主体とした疎水基を主鎖と親水基を側鎖に有する、界面活性剤の機能と高分子の特性を兼ね備えた両親媒性の高分子である。高分子系の分散剤を使用すると、単量体に熱伝導電気絶縁粒子を配合した際の分散性が改善され、さらに本発明記載の配合量において適度な流動性を発現するため、シロップ化などの手法を用いる事なく良好な塗工適性を付与できる。

使用される高分子系分散剤の重量平均分子量は、500～2万であることが好ましく、1000～1万であることが更に好ましい。

【0021】

高分子系分散剤に利用されるものとしては、天然系や合成系があり一般の界面活性剤と同様アニオン系、カチオン系、ノニオン系に分類される。スチレン-無水マレイン酸共重合物、オレフィン-無水マレイン酸共重合物、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド部分加水分解物、アクリルアミド・アクリル酸ナトリウム共重合物、(メタ)アクリレート・アクリル酸共重合物、アルギン酸ナトリウム、ポリエステル酸のアミドアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩などのアニオン系や、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾリン、アミノアルキル(メタ)アクリレート・アクリルアミド共重合物、ポリアクリルアミドマンニヒ変性物、キトサン類などのカチオン系や、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンエーテルエステル共重合体、ポリアクリルアミド、アクリレート・ビニルピロリドン共重合物、フェンブンなどのノニオン系が挙げられる。

【0022】

高分子系分散剤の選択と配合量は、c)成分の熱伝導電気絶縁粒子の種類や形状、配合量などによって適宜選択されるが、高分子系分散剤の配合量は、c)成分の熱伝導電気絶縁粒子100質量部に対して0.05～5.0質量%を好ましくは0.1～2.0質量%の割合で用いられる。高分子系分散剤が0.05質量%未満では、十分な分散性が得られない。5.0質量%を越えると耐熱性が阻害され、高温下での接着性が低下しやすい。

【0023】

本発明の熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物の調整においては、a)成分を含む単量体成分にd)成分の分散剤を配合して十分溶解させたのちに、c)成分を配合し、その他成分を順次配合することが好ましい。更に好ましくは、a)にd)を溶解させc)を配合後1～8時間攪拌すると、高分子系分散剤と粒子とが吸着平衡に達する。

【0024】

(その他の添加剤)

この組成物には、粘着シートの凝集性や断強度を増加させるため、架橋剤を添加することができ、さらに必要により顔料、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘着付与樹脂などの公知の各種添加剤を、紫外線などの照射による光重合を妨げない範囲内で添加してもよい。

10

20

30

40

50

【0025】

(架橋剤)

架橋剤としては、 α)成分と共重合が可能な多官能(メタ)アクリレートや、分子内にカルボキシ基や水酸基などの極性基を有する共重合性単量体がある場合は、これと反応する官能基を有する架橋剤を用いることができる。本発明では光重合法を用いて粘着シートを作成するので、共重合可能な多官能(メタ)アクリレートとの共重合による架橋は、熟成工程が不要となるので好ましい。極性基と反応する官能基を有する架橋剤を使用する場合は、組成物を塗工する8時間前、好ましくは4時間前に配合する。

【0026】

共重合可能な多官能(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレートがある。また、極性基と反応する官能基を有する架橋剤には、トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート、ジフェニルメタントリイソシアネートなどの多官能イソシアネート系架橋剤、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのエポキシ系架橋剤、メラミン樹脂系架橋剤、アミノ樹脂系架橋剤、過酸化物系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤などが挙げられる。

【0027】

(粘着付与樹脂)

本発明で使用する粘着剤層に用いられる上記アクリル共重合体には、必要に応じ粘着付与樹脂を添加しても良い。粘着付与樹脂としては、テルペン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。本発明では光重合法を用いて粘着シートを作成するので、粘着付与樹脂中の二重結合による重合阻害を防止するために、二重結合が少なく阻害を起こしにくい粘着付与樹脂を用いる。例えば、高度に不均化したロジンエステルや、高度に水素添加をして二重結合を少なくしたロジンエステルやクマロン-インデン樹脂、テルペンフェノール樹脂、分子骨格に二重結合部位をもたないアクリル系樹脂、飽和脂肪族樹脂等が挙げられる。

【0028】

本発明においては、上記の組成物に紫外線や放射線などを照射して、光重合物とする。紫外線の照射は、窒素ガスなどの不活性ガスで置換した酸素のない雰囲気中で行うか、ポリエチレンテレフタレートなどの紫外線透過性フィルムによる被覆で空気を遮断した状態で行う。紫外線は、波長範囲が180~460nmの電磁放射線であるが、これより長波長または短波長の電磁放射線を用いてもよい。紫外線源には、水銀アーク、炭素アーク、低圧水銀ランプ、中・高圧水銀ランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライトランプなどの通常の照射装置が用いられる。紫外線の強度は、使用する光重合開始剤の種類や被照射体までの距離や電圧の調整により適宜設定できるが、通常は、被照射体面で0.1~100mW/cm²、好ましくは0.3~20mW/cm²の紫外線を用いるのが望ましい。紫外線の照射は被照射体面の片側または両側から照射するが、熱伝導性粒子が配合されているので、生産性などの面から両側から照射することが好ましい。また、放射線としては、活性エネルギー線、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線が用いられ、照射量は1~10Mrad程度が好ましい。なお、紫外線と放射線を併用してもよい。光重合後に生成する光重合物と α)成分の樹脂との混合物の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定される重量平均分子量(ポリスチレン換算)で50万以上、好ましくは80万以上である。分子量が50万未満では、凝集性が低下する。

【0029】

【0030】

(塗工法・厚さ)

本発明は、このように形成される光重合物を、常態で感圧接着性を有し、かつ熱伝導性や

10

20

30

40

50

難燃性などが良好なアクリル系の熱伝導電気絶縁粘着シートとしたものである。本発明の粘着シートは、剥離ライナ上に前記の組成物を塗布し、紫外線や放射線を照射して、光重合物からなる熱伝導電気絶縁粘着シートを形成することにより製造できる。粘着シートを形成するには、組成物をロールコーターやダイコーター等で剥離処理したポリエチレンテレフタレート製のフィルム（セパレーター）等に塗布する方法で行う。粘着シートの厚さは、0.1mm～5mm、好ましくは0.5～2mmである。なお、本発明の粘着シートは、ポリエチレンテレフタレートやポリイミドなどのフィルムを支持体として使用することもできる。

【0031】

本発明に使用する粘着剤層の90°ピール接着力は、0.5N/25mm以上であることが好ましい。0.5N/25mm未満であると、例えば、CPU等の電子部品とヒートシンク等との接合界面に、せん断方向や割裂方向に負荷が掛かるような装着をした場合、経時で剥がれが発生する。このような場合、CPU等の発熱体からシートシンクへの熱伝導が阻害される。

【0032】

（熱伝導率・難燃性）

本発明の熱伝導電気絶縁粘着シートの熱伝導率は、熱の放散性を十分発現させるために、1W/m・K以上、好ましくは1.5W/m・Kである。難燃性は、着火・延焼の危険性を排除する面からUL94VTM-0を満足する事が好ましい。

【0033】

（用途）

本発明の熱伝導電気絶縁粘着シートは、半導体やCPU等の電子部品やプラスチックディスプレイパネル等の発熱体と、アルミ製ヒートシンクやヒートパイプ等の放熱部品との接着固定をする用途に使用することができる。

【0034】

【実施例】

以下に実施例について具体的に説明するが、本願発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】

（実施例1）

〔難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物の調整〕

2-エチルヘキシルアクリレート97質量部、アクリル酸3質量部に対して、高分子系分散剤〔BYK180：ビュッケミー（株）社製〕を3.0質量部（粒子に対して1.0質量%）添加して攪拌したのち、難燃性を有する熱伝導電気絶縁粒子として水酸化アルミニウム〔昭和電工（株）製、ハイジライトH-32〕300質量部を添加して1時間攪拌した。これに、光重合開始剤イルガキュア2020〔チバスペシャリティケミカル社製〕0.3質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート0.05質量部、酸化防止剤イルガノックス1010〔チバスペシャリティケミカル社製〕1.0質量部を添加し、均一になるまで充分攪拌して組成物を調整した。

【0036】

〔難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートの作成〕

この組成物を脱泡処理後、シリコーン離型処理した厚さ75μmのポリエステルフィルムに硬化後の厚さが1mmになるように塗工し、シリコーン離型処理した厚さ38μmのポリエステルフィルムで被覆したのち、20Wの蛍光ケミカルランプで塗工面の両側から、それぞれ被照射面での照射強度が1.0mW/cm²の紫外線を5分間照射し粘着シート状態で重合させ、難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを得た。

【0037】

（実施例2）

熱伝導電気絶縁粒子を水酸化アルミニウム〔住友化学（株）製 C-308〕400質量部、高分子系分散剤〔BYK180〕の添加量を1.0質量部（粒子に対して0.25質

10

20

30

40

50

量%)に変更した以外は、実施例1と同様に難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物および難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを作成した。

【0038】

(実施例3)

高分子系分散剤をDA234〔楠本化成(株)製〕2.0質量部(粒子に対して0.67質量%)に変更した以外は、実施例1と同様に難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物および難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを作成した。

【0039】

(実施例4)

熱伝導電気絶縁粒子を水酸化アルミニウム〔昭和電工(株)製 H-32〕200質量部、酸化アルミニウム〔昭和電工(株)製 A-12〕250質量部、高分子系分散剤〔BYK180〕を6.8質量部(粒子に対して1.5質量%)に変更した以外は、実施例1と同様に難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物および難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを作製した。

【0040】

(比較例1)

アクリル酸イソオクチル75質量部、アクリル酸ブチル15質量部、アクリル酸10質量部に対して、光重合開始剤としてダロキュア1173〔チバスペシャリティケミカル社製〕0.1質量部を添加した混合物を、窒素雰囲気中室温で20Wのブラックライト蛍光ランプで紫外線を照射して、重量平均分子量80万、酸価77.9mgKOH/gのアクリル共重合体を4質量部含有する部分重合体(粘度5000mPa・s)を得た。これに、難燃性熱伝導電気絶縁性粒子として水酸化アルミニウム〔昭和電工(株)製、ハイジライトH-32〕300質量部、反応性界面活性剤〔第一工業製薬(株)製、RN-20〕0.1質量部を添加し均一になるまで充分し組成物を調整した。しかし、得られた組成物は粘度上昇が著しく、塗工できなかった。

【0041】

(比較例2)

比較例1のプレミックス工程を省略し、反応性界面活性剤〔第一工業製薬(株)製、RN-20〕2.0質量部を添加した以外は、比較例1と同様に難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物を調整した。しかし、この組成物は流動性がないため塗工できなかった。

【0042】

実施例1～4、比較例1、2で得られた組成物の塗工性、及び粘着シートの熱伝導率、接着力、体積固有抵抗値、難燃性、実装試験の評価結果を表1に記した。

【0043】

〔塗工性〕

調整した難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物を、脱泡処理を終了して1時間放置した後、シリコーン離型処理した厚さ75μmのポリエステルフィルムに硬化後の厚さが1mmになるように塗工する際作業性を評価した。

【0044】

評価基準 ○：良、×：塗工不可

【0045】

〔熱伝導率〕

シリコーン離型処理したポリエステルフィルムを剥がしたシートサンプルを5cm×15cmの大きさに切断し、厚みが約2cmになるまで積層し試験片とした。23℃±2℃の雰囲気温度で、迅速熱伝導率計QTM500(京都電子工業社製)を使用して測定した。

【0046】

〔接着力〕

厚さ50μmのアルミ箔の一方の粘着面を裏打ちした25mm×100mmのシートサンプルを、アルミ板に2kgローラー1往復加圧貼付し、室温で1時間放置後、90°方向に剥離速度300mm/minで引き剥がし接着力を測定した。

10

20

30

40

50

【0047】

〔難燃性〕

UL規格（UL94「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験方法」）に準じ、燃焼性試験を行い判断した。「VTM-0」「VTM-1」は以下の燃焼程度を示す基準である。

【0048】

フィルム状の試料を円筒型に保持し、1組5枚の試料に対して各試料につき3秒間の接炎を2回行い、その場合の燃焼時間の合計、燃焼距離、熱による貫通の有無により下記の如く、クラス分類する。VTM-0は、VTM-1よりも燃焼しにくいことを意味する。

10

【0049】

燃焼クラス判定基準

	VTM-1	VTM-0
各試料の残炎燃焼時間	≤ 30 秒	≤ 10 秒
5枚の試料の燃焼時間合計	≤ 250 秒	≤ 50 秒
第2回接炎後の残炎時間 + 無炎燃焼時間	≤ 60 秒	≤ 30 秒
滴下物による綿への着火の有無	なし	なし
クランプまでの残炎又は無炎燃焼の有無	なし	なし

【0050】

〔体積固有抵抗値〕

超絶縁／微小電流計 TR8601（タケダ理研（株）製）で測定した。測定温度は30℃、測定電圧は500V・60秒とした。

20

【0051】

〔実装試験〕

難燃性熱伝導電気絶縁粘着シート25mm×25mmを、CPUと重さ100gのアルミニウムヒートシンクとの間に挟み、一定の圧力をかけてCPUに押しつけて、アルミニウムヒートシンクの荷重が熱伝導粘着シートのせん断方向にかかるように垂直方向に設置し、CPUに7.0Vの電圧を印加した。24時間後、アルミニウムヒートシンクの装着状態を確認した。

【0052】

評価基準

○：剥がれ無し、△：50%剥がれ、×：アルミヒートシンクが脱落

30

【0053】

実施例1～4で得られた難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物は、塗工性に優れていた。また、この組成物を使用した難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートは、高い熱伝導性や優れた難燃性、接着力、電気絶縁性を示した。また、粘着剤層の接着力が十分なため、実装試験においても剥がれが生じなかった。

【0054】

【表1】

表1.

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
塗工性	—	○	○	○	○	×	×
熱伝導率	W/m・K	1.2	1.8	1.2	1.6	—	—
難燃性(UL-94)	—	VIMO相当	VIMO相当	VIMO相当	VIMO相当	—	—
接着力	N/25mm	6	3	6	6	—	—
体積固有抵抗値	Ωcm	3×10^{14}	3×10^{14}	3×10^{14}	3×10^{14}	—	—
実装試験	—	○	○	○	○	—	—

10

【0055】

一方、比較例では組成物の塗工性が劣るため、評価サンプルが作成出来なかった。

【0056】

【発明の効果】

本発明の難燃性熱伝導電気絶縁感圧接着剤用組成物は、塗工性に優れ、かつ粘着シートに加工した際は高い熱伝導性や優れた難燃性、電気絶縁性と十分な接着性を併せ持つため、電子部品やフラズマディスプレイ等の家電製品の発熱体と、ヒートシンクやヒートパイプ等の放熱体との接合用に好適な難燃性熱伝導電気絶縁粘着シートを作成するのに有用である。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 FA131 HA116 HA206 HA296 JA09 KA06 KA13 KA36 KA38 KA42
LA08 LA09 NA19 NA20
5G303 AA05 AA07 AB20 BA02 BA12 CA01 CA09